

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-46075

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月17日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/00	P S Z		C 0 9 D 11/00	P S Z

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-237740

(22) 出願日 平成8年(1996) 9月9日

(31) 優先権主張番号 特願平7-312373

(32) 優先日 平7(1995)11月30日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平8-131806

(32) 優先日 平8(1996) 5月27日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 田林 勲

埼玉県久喜市本町6-2-15

(72) 発明者 川合 一成

埼玉県北足立郡伊奈町寿3-78-308

(72) 発明者 井上 定広

埼玉県戸田市美女木8-16-15-101

(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用水性インク

(57) 【要約】

【課題】 皮膜形成性樹脂によって着色剤が内包された着色樹脂粒子が水性媒体中に分散している、被記録材上で滲みが少ない或いは泡立ちが小さい、或いは浸透性が高く再溶解性に優れたインクジェット記録用水性インクを得る。

【解決手段】 皮膜形成性樹脂 (A) によって着色剤 (B) が内包された着色樹脂粒子が水性媒体中に分散している有するインク中に、低級アルコールのプロピレンオキシド付加重合体を含有することを特徴とするインクジェット記録用水性インク。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 皮膜形成性樹脂（A）によって着色剤（B）が内包された着色樹脂粒子が水性媒体中に分散しているインク中に、低級アルコールのプロピレンオキシド付加重合体を含有することを特徴とするインクジェット記録用水性インク。

【請求項 2】 インクが、樹脂（A）として自己水分散性樹脂を含むインクであるか、又は樹脂（A）として水不溶性で疎水性の皮膜形成性樹脂と界面活性剤を含むインクである請求項 1 記載のインク。

【請求項 3】 インクが、樹脂（A）として自己水分散性樹脂を含むインクである請求項 1 記載のインク。

【請求項 4】 低級アルコールのプロピレンオキシド付加重合体が、炭素数 1～6 の低級アルコールのプロピレンオキシド付加重合体である請求項 1、2 又は 3 記載のインク。

【請求項 5】 低級アルコールのプロピレンオキシド付加重合体が、炭素数 1～6 の低級アルコールのプロピレンオキシド-エチレンオキシド共付加重合体である請求項 1、2 又は 3 記載のインク。

【請求項 6】 低級アルコールのプロピレンオキシド付加重合体のプロピレンオキシド付加モル数が 2～8 モルである請求項 1、2 又は 3 記載のインク。

【請求項 7】 炭素数 1～6 の低級アルコールのプロピレンオキシド-エチレンオキシド共付加重合体が、プロピレンオキシド付加モル数 2～8 モル、エチレンオキシド付加モル数 2～8 モルである重合体である請求項 5 記載のインク。

【請求項 8】 低級アルコールのプロピレンオキシド付加重合体が、炭素数 2～4 の低級アルコールのプロピレンオキシド 1 モル付加体である請求項 4 記載のインク。

【請求項 9】 低級アルコールのプロピレンオキシド付加重合体が、炭素数 4 のブチルアルコールのプロピレンオキシドの平均付加モル数 10～40 である請求項 4 記載のインク。

【請求項 10】 インク中の樹脂（A）が、酸基を有する、酸価が 50 以上 280 以下の合成樹脂（a）の少なくとも一部が塩基（b）で中和されてなる自己水分散性樹脂であることを特徴とする請求項 3 記載のインク。

【請求項 11】 塩基（b）が、アルコールアミンである請求項 10 記載のインク。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、被記録材上での滲みの少ないインクジェット記録用水性インクに関し、好ましくは、着色剤を含有する自己水分散性樹脂が水性媒体中に分散された、しかも被記録材上での滲みが少なく、しかも起泡性を低減させたインクジェット記録用水性インクに関する。

## 【0002】

2

【従来の技術】インクジェット記録用インクは大別すると油性インクと水性インクがあるが、油性インクは臭気・毒性の点で問題があり、水性インクが主流となりつつある。

【0003】しかしながら、従来の水性インクの多くは着色剤として水溶性染料を用いているため耐水性や耐光性が悪いという欠点を有していた。また、染料が分子レベルで溶解しているため、オフィスで一般に使用されているコピー用紙などのいわゆる普通紙に印刷すると滲状のフェザリングと呼ばれるブリードを生じて著しい印刷品質の低下を招いていた。

【0004】上記欠点を改良するためにいわゆる水性の顔料インクが過去に様々に提案されており、例えばバインダー兼分散剤として水溶性樹脂を用いてカーボンブラックや有機顔料を分散させた樹脂溶解型のインクやポリマーラテックスあるいはマイクロカプセルとして着色剤を内包する樹脂分散型のインクが各種提案されている。

【0005】樹脂溶解型の水性インクは、インクの水分蒸発に伴いノズル付近のインク粘度上昇による異常噴射や、最悪ノズル目詰まりを生じ易かった。また、水溶性樹脂を用いているために耐水性が十分とはいえなかった。

【0006】樹脂分散型の水性インクは、インクの水分蒸発に伴う粘度上昇は比較的少なく、また耐水性に優れるという利点がある。具体的には、特開昭 58-45272 号公報では染料を含有したウレタンポリマーラテックスを含むインク組成物、特開昭 62-95366 号公報では水不溶性有機溶媒中にポリマーと油性染料を溶解し、さらに表面（界面）活性剤を含む水溶液と混合して乳化させた後に溶媒を蒸発してポリマー粒子中に内包された染料を含むインクが提案され、特開昭 62-254833 号公報ではカプセル化時の有機溶媒と水との間の界面張力を 10 ダイン以下にすることによる着色料水性懸濁液の製造法が提案され、特開平 1-170672 号公報では同様にマイクロカプセル化した色素を含有する記録液等が提案されている。

【0007】しかしながら、それらで得られた着色樹脂分散物の分散安定性は必ずしも十分ではなく、またカプセル化時に使用する界面活性剤等の影響で泡立ちが大きくなり、インクジェットの噴射特性が必ずしも十分ではなかった。

【0008】上記した様な従来のインクは、被記録材上で滲みが比較的大きくなる傾向があり、泡立ちが大きくなり、これらを改良するには、従来知られているシリコン系の乳化分散型の消泡剤の添加等の方法があるが、それらでは効果が弱い。

【0009】又、一般的な溶剤系の消泡剤や浸透剤を用いる場合、特にマイクロカプセル型インクは、それが水不溶性かつ疎水性の皮膜形成性樹脂と界面活性剤を併用する場合にせよ、自己水分散性の皮膜形成性樹脂を用い

50

る場合にせよ、結果として、カプセル樹脂の膨潤や溶解を生じやすく、マイクロカプセルの安定性が不十分となる傾向も強かった。

#### 【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、公知のインクジェット記録用水性インクとしては、皮膜形成性樹脂（A）によって着色剤（B）が内包された着色樹脂粒子が水性媒体中に分散しているインクを用いて、浸透性に優れた被記録材上で滲みが少ない印刷品質に優れたインクを提供することにある。また、結果的に、同印刷品質・耐水性・耐光性に優れた樹脂分散型水性インクの特長を殺すことなく、分散安定性に優れ、かつノズル目詰まりもなく、インクの泡立ちが少なく安定したインクジェット噴射特性と優れた再溶解性を有する、着色樹脂粒子を含有するインクジェット記録用水性インクを提供することにある。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、本発明を解決するに至った。

【0012】すなわち本発明は、皮膜形成性樹脂（A）によって着色剤（B）が内包された着色樹脂粒子が水性媒体中に分散しているインク中に、低級アルコールのプロピレンオキシド付加重合体を含有することの特徴とするインクジェット記録用水性インクを提供するものである。

【0013】本発明のインクジェット記録用水性インクのベースは、皮膜形成性樹脂（A）によって着色剤

（B）が内包された着色樹脂粒子を含む水性媒体からなるものであるが、一般的には、被記録材上での滲みが発生しやすいという欠点を有している。また、着色樹脂粒子の水性媒体での分散安定性を付与するために、一例として、当該粒子を構成する皮膜形成性樹脂が水不溶性で疎水性樹脂の場合は、それに乳化剤、即ち界面活性剤を必ず併用するために、泡立ちも大きくなる。

【0014】また、それとは別に、当該粒子を構成する皮膜形成性樹脂が自己水分散性樹脂の場合にも、樹脂自体が界面活性能を有するために、界面活性剤を用いずとも泡立ちが大きくなる傾向がある。この傾向は、アニオン性官能基のアルカリ中和塩、や水酸基等の親水性基等を多く含む自己水分散性樹脂の場合は、特に顕著である。

【0015】本発明は、この様な、従来の乳化重合処方や転相乳化処方等により得られる、皮膜形成性樹脂

（A）によって着色剤（B）が内包された着色樹脂粒子が水性媒体中に分散しているインクが固有に有する、浸透性不十分による被記録材上での滲みを無くすか低減させることを目的のひとつとする。又は、顕著な起泡現象を抑制することを目的のひとつとしている。

【0016】このため、インクの浸透性及び／又は泡立

ちを押さえる必要があるが、着色樹脂粒子の溶解・膨潤が少なく分散安定性が良好で、被記録材への浸透性の改良効果がより高く、或いは泡立ちを効果的に抑制する消泡剤或いは浸透性付与剤としては、本発明では、低級アルコールのプロピレンオキシド付加重合体を用いる。

【0017】この低級アルコールのプロピレンオキシド付加重合体としては、例えば炭素数 1～6 の低級アルコールのプロピレンオキシド付加重合体が挙げられ、具体的には、炭素数 1～6 の低級アルコールのプロピレンオキシド単独付加重合体や、炭素数 1～6 の低級アルコールの、プロピレンオキシドとその他のアルキレンオキシドとの共付加重合体等が挙げられる。

【0018】この際のプロピレンオキシドに併用されるその他のアルキレンオキシドとしては、例えばエチレンオキシド、テトラヒドロフラン等が挙げられる。共付加重合体の場合、それはランダム共付加重合体であってもブロック共付加重合体であっても良いが、ランダム共付加重合体に比べてブロック共付加重体の方が、本発明で目的とする浸透性改良効果或いは抑泡効果はより高い。

【0019】低級アルコールのプロピレンオキシド付加重合体は、被記録材への浸透性及び／又は抑泡性の点で好ましくは、エチレンオキシドとのブロック共付加重合体で、プロピレンオキシド及びエチレンオキシドの付加モル数が各々 2～8 モルである化合物である。より好ましくは、具体的にはブタノールのエチレンオキシド及びプロピレンオキシドブロック共付加重合体が有効であり、各々の付加モル数は 3～6 モルのものが特に好ましい。

【0020】低級アルコールのプロピレンオキシド付加重合体は、低級アルコールのプロピレンオキシド単独付加重合体のみを用いるのに比べて、それと低級アルコールのプロピレンオキシドーエチレンオキシド共付加重合体との併用が好ましく、特に炭素数 1～6 の低級アルコールのプロピレンオキシド 2～8 モル付加重合体と炭素数 1～6 の低級アルコールのプロピレンオキシド（2～8 モル）ーエチレンオキシド（2～8 モル）共付加重合体との併用が最も好ましい。

【0021】低級アルコールのプロピレンオキシド付加重合体のうち、特に炭素数 2～4 の低級アルコールのプロピレンオキシド 1 モル付加重体は、皮膜形成性樹脂

（A）によって着色剤（B）が内包された着色樹脂粒子が水性媒体中に分散しているインクの保管時の安定性を損なわず、インクの水分蒸発時の再溶解性不良の原因である着色樹脂粒子の凝集・融着を最小限に押さえてインクに優れた浸透性を付与する。

【0022】低級アルコールのプロピレンオキシド付加重合体がのうち、炭素数 4 のブチルアルコールのプロピレンオキシドの平均付加モル数 10～40 の重合体は、皮膜形成性樹脂（A）によって着色剤（B）が内包された着色樹脂粒子が水性媒体中に分散しているインクの保

管時の安定性を損なわず、インクの水分蒸発時の再溶解性不良の原因である着色樹脂粒子の凝集・融着を最小限に抑えてインクに優れた消泡性を付与する。

【0023】以下に、低級アルコールのプロピレンオキシド付加重合体の具体的な化合物例を示す。

化合物1 メタノールのプロピレンオキシド(3モル)付加重合体

化合物2 プロパノールのエチレンオキシド(2モル)・プロピレンオキシド(6モル)付加重合体

化合物3 ブタノールのプロピレンオキシド(4モル)付加重合体 10

化合物4 ブタノールのエチレンオキシド(4モル)・プロピレンオキシド(4モル)付加重合体

化合物5 ブタノールのエチレンオキシド(6モル)・プロピレンオキシド(6モル)付加重合体

化合物6 ヘキサノールのエチレンオキシド(6モル)・プロピレンオキシド(4モル)付加重合体

化合物7 プロパノールのプロピレンオキシド(1モル)付加体

化合物8 ブタノールのプロピレンオキシド(17.7モル)付加重合体 20

これらの低級アルコールのプロピレンオキシド付加重合体は、一種類で用いても二種類以上組み合わせてもよく、それらのインク中での含有量はインクの泡立ちが最小になるように加えられることが好ましく、またインク表面に層分離しないレベルに添加量を押さえればよく、特に制限されないが、一般的には0.01~10重量%程度の範囲である。

【0024】着色樹脂粒子を構成する皮膜形成性樹脂

(A)において、特に当該樹脂(A)の種類の制限はないが、例えば、水不溶性で疎水性の皮膜形成性樹脂や自己水分散性の皮膜形成性樹脂が挙げられる。前者の皮膜形成性樹脂はそれ自体は低起泡性であるが、それを用いたインクの場合は、それ前者樹脂自体は水分散性を有さないために、それを水に分散させるための界面活性剤がインクに必須成分として含まれる結果、そのインクは高い起泡性を有したものとなる。一方、後者の皮膜形成性樹脂の場合は、それ自体の親水性基(又は親水性原子団)自身の界面活性作用により界面活性剤を含まずとも、当該樹脂を含むインクは高い起泡性を有したものとなる。 30 40

【0025】ベースインク中に含まれる皮膜形成性樹脂

(A)としては、自己水分散性の皮膜形成性樹脂が、前記本発明で用いる特定の消泡剤或いは浸透性付与剤と組み合わせた場合に、より消泡効果が高く、耐水性の高い画像を印刷出来、中でも酸価が50以上280以下の合成樹脂(a)で、その少なくとも一部が塩基(b)で中和されてなる自己水分散性樹脂の場合は、前記消泡剤或いは浸透性付与剤の効果が著しく、着色樹脂粒子の溶解膨潤もなく、優れた分散安定性を維持することが出来、 50

しかもより耐水性に優れた画像の印刷が出来る。

【0026】皮膜形成性樹脂(A)としては、公知慣用の、水不溶性かつ疎水性の皮膜形成性樹脂や自己水分散性樹脂がいずれも使用できる。このような樹脂(A)としては、特に制限はないが、例えばアクリル酸樹脂、マレイン酸樹脂、ポリエステル樹脂等が挙げられる。

【0027】樹脂(A)として上記した、好ましい自己水分散性樹脂を得るための、酸基を有する特定酸価を有する合成樹脂(a)は、最も一般的にはスチレンー(メタ)アクリル酸系樹脂である。当該樹脂(a)としては、例えばスチレンあるいはα-メチルスチレンのような置換スチレン、アクリル酸メチルエステル、アクリル酸エチルエステル、アクリル酸ブチルエステル、アクリル酸2-エチルヘキシルエステル等のアクリル酸エステル、メタクリル酸メチルエステル、メタクリル酸エチルエステル、メタクリル酸ブチルエステル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等のメタクリル酸エステルから選ばれる少なくとも一つ以上のモノマー単位と、アクリル酸、メタクリル酸から選ばれる少なくとも一つ以上のモノマー単位を含む共重合体である。

【0028】これらの共重合体は、少なくともその一部が共有結合性の架橋や多価金属によるイオン架橋されていても良い。前記合成樹脂(a)を用いて樹脂(A)を自己水分散性樹脂として用いる場合には、その酸基の少なくとも一部が塩基(b)で中和されたものである必要がある。塩基、即ちアルカリ性中和剤による中和は、得られる自己水分散性樹脂が水に溶解しない程度に中和する必要がある、樹脂が水性媒体に溶解しなければ、過剰に加えてもよい。

【0029】樹脂(a)の中和率は必ずしも限定されるものではないが、樹脂(a)の酸基の60モル%以上を中和するのが好ましい。中和率が60モル%以上であると、得られる着色剤は微粒でかつ分散安定性に優れている。

【0030】塩基(b)たるアルカリ性中和剤としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属の水酸化物、アンモニア、トリエチルアミン、モルホリン等の塩基性物質の他、特にトリエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン等のアルコールアミンが、インクジェット記録用水性インクとして好ましい。

【0031】本発明で使用される酸基を有する特定酸価の樹脂(a)に、かかる中和剤を添加して中和する方法としては、予めそれを該樹脂(a)の有機溶媒溶液に添加するか、該樹脂(a)の有機溶媒溶液と水性媒体とを混合する際に、水性媒体中に添加するか等の方法を選択すればよいが、粒子径制御が容易な点で前者がより好ましい。

【0032】本発明での着色剤(B)は、特に限定されるものではないが、例えばカーボンブラック、チタンブ

ラック、チタンホワイト、硫化亜鉛、ベンガラ等の無機顔料やフタロシアニン顔料、モノアゾ系、ジスアゾ系等のアゾ顔料、フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料等の有機顔料のほか、モノアゾ系、ジスアゾ系、金属錯塩系、アントラキノン系、トリアリルメタン系等の油性染料や分散染料等の染料が用いられる。

【0033】この着色剤（B）は、本発明のかかるベースインク中の着色樹脂粒子中で、前記皮膜形成性樹脂

（A）に内包されている（この状態をマイクロカプセルという。）。マイクロカプセルを形成している当該樹脂

（a）の中に分散または溶解する形で存在する。かかる着色剤（B）の使用量（含有量）は、本発明における効果を達成すれば特に規定されないが、最終的に得られる水性インク中で0.5～10重量%となるような量が好ましい。

【0034】本発明でのベースインク中の着色樹脂粒子は、通常、平均粒子径が1μm未満のサブミクロンオーダーの粒子を有しているものが好ましい。これは、公知慣用の手段で得ることが出来るが、一例として転相乳化法によって得ることができる。前記酸基を有する中和により自己水分散性となりうる樹脂を用いてそれを得るに当たっては、具体的には、第1段階として中和剤で中和して得られた、自己水分散性樹脂を有機溶媒に溶解させ、それに顔料または染料を分散・溶解させてミルベース〔着色剤（B）を含む皮膜形成性樹脂（A）有機溶媒溶液〕を作成する。

【0035】第2段階として、第一段階で得られたミルベースを過剰量の水性媒体と混合させることにより、顔料または染料を内包する水分散性樹脂粒子を得るカプセル化工程を実施する。

【0036】第3段階として、インクジェット記録用水性インク中のカプセル粒子の分散安定性を高めるために、第1段階のミルベース工程で用いた有機溶媒を除去する脱溶媒工程を入れるのが好ましい。勿論、この第3段階の工程は場合によっては省くこともある。

【0037】尚、第2または3段階の工程が終了した後、フィルターろ過や遠心分離等で大粒径粒子を除去する工程を行うことが好ましい。本発明の消泡剤或いは浸透性付与剤の添加時期は、本発明の水性インクを調製する任意の工程で添加でき、特に制限されるものではないが、出来れば前記粒子除去工程の前に行うことが好ましい。

【0038】尚、ベースインクとして、疎水性かつ水不溶性の皮膜形成性樹脂によって着色剤が内包された着色樹脂粒子に界面活性剤をも含むインクは、前記自己水分散性樹脂を用いた場合の転相乳化法において、中和剤を用いずに、自己水分散性樹脂の代わりに、疎水性かつ水不溶性の皮膜形成性樹脂と界面活性剤とを併用して前記操作を行えばよい。

【0039】この場合には、公知慣用の界面活性剤、例

えばノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤等が使用される。

【0040】しかしながら、疎水性かつ水不溶性の皮膜形成性樹脂によって着色剤が内包された着色樹脂粒子に界面活性剤をも含むベースインクに比べて、自己水分散性の皮膜形成性樹脂によって着色剤が内包された着色樹脂粒子を含むベースインクを用いる方が、最終的に得られる、当該消泡剤或いは浸透性付与剤を含む水性インクは、より低起泡性となるので好ましい。

【0041】転相乳化の際に、当該樹脂（A）を溶解する有機溶媒としては、例えばアセトン、ジメチルケトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール系溶媒、クロロホルム、塩化メチレン等の塩素系溶媒、ベンゼン、トルエン等の芳香族系溶媒、酢酸エチルエステル等のエステル系溶媒、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル系溶媒、アミド類等樹脂を溶解させるものであれば使用可能であるが、樹脂成分がアクリル系樹脂の場合にはケトン系溶媒とアルコール系溶媒から選ばれる少なくとも1種類以上の組み合わせが良い。

【0042】かかる有機溶媒の使用量は、本発明における効果を達成すれば特に規定されないが、樹脂（A）／該有機溶媒の重量比が1／1～1／20となるような量が好ましい。

【0043】上記ミルベースには、添加剤として、必要に応じて分散剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等を、前記溶媒、皮膜形成性樹脂（A）、着色剤（B）と共に用いても良い。

【0044】上記ミルベースと混合される水性媒体は、主としてジェットインクとして用いるため、ノズル目詰まりを回避するためにイオン交換水以上のグレードの水が好ましい。尚、本発明においては水性媒体とは、水を主成分として含む液媒体を言う。

【0045】かかる水性媒体には、インクジェット記録用インクとして乾燥防止のための水溶性有機溶媒を乾燥防止剤として併用するのが好ましい。かかる乾燥防止剤としては、インクジェットの噴射ノズル口でのインクの乾燥を防止する効果を与えるものであり、通常水の沸点以上の沸点を有するものが使用される。

【0046】このような乾燥防止剤としては、特に限定されるものではなく、従来知られているエチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類、N-メチルー2-ピロリドン、2-ピロリドン等のピロリドン類、アミド類、ジメチルスルホオキシサイド、イミダゾリジノン等が挙げられる。

【0047】特に本発明においては、グリセリンがメイ

ンの乾燥防止剤の場合に最も優れた乾燥防止効果を示し、他の乾燥防止剤類はグリセリンと併用する場合は少量に止めたほうがよい。乾燥防止剤の使用量は、種類によって異なるが、通常水 100 重量部に対して 1~150 重量部の範囲から適宜選択されるが、グリセリン及びそれに他の乾燥防止剤を併用したものをを使用する場合には 10~50 重量部が好適である。

【0048】また、上記水性媒体には、必要に応じてジェット噴射して付着したインクを紙によりよく浸透させるために、浸透性付与剤として浸透性付与効果を示す水溶性有機溶媒を加えてもよい。

【0049】かかる浸透性付与剤としては、特に限定されるものではないが、例えばエタノール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール、ジエチレングリコール-N-ブチルエーテル等のグリコールエーテル等を用いることができる。

【0050】本発明で用いる付加重合体は、上記した通り、浸透性付与剤としてだけでなく消泡剤としても優れた効果を有しており、それら性質を兼備している。浸透性付与剤の使用量は、本発明における効果を達成すれば特に規定されないが、最終的に得られる水性インキ中で 0.1~10 重量%となるような量が好ましい。

【0051】本発明の水性インキには、必要に応じて水溶性樹脂、pH調整剤、分散や紙への浸透のための界面活性剤、防腐剤、キレート剤等の添加剤を加えることができる。これら添加剤は、予め水性媒体中に添加しても、ミルベースと水性媒体とを混合するときに添加しても、また、それらの混合後に添加してもよい。

【0052】この様にして得られた水性インキは、インクジェット記録方式により、被記録材上に所望の画像を形成することが出来る。この場合の被記録材は、特に制限されないが、例えばコート紙、普通紙、インクジェット記録用 OHP フィルム・シート等を用いることが出来る。

【0053】

【発明の実施の形態】本発明の好適な実施の形態を転相乳化法によって製造する場合を例にして説明すると次の通りである。

【0054】合成樹脂として、スチレン、置換スチレン、(メタ)アクリル酸エステルからなる群から選ばれた少なくとも一つのモノマーと、(メタ)アクリル酸とを共重して得られる、酸価が 50 以上 280 以下、分子量 1000 以上 10 万以下のビニル共重合体を有機溶媒に溶解した合成樹脂溶液と顔料を混合し練肉して着色ミルベースを得る。

【0055】この着色ミルベースに、前記合成樹脂の酸基を中和しうる塩基を加え、攪拌混合し、更に攪拌下に水を含む水性媒体を滴下し混合して転相乳化を行うことにより、染料が染着した自己水分散性樹脂によって無彩色顔料が内包された着色樹脂粒子が水性媒体中に分散し

た着色樹脂粒子(マイクロカプセル)の水性分散液を得る。さらに合成樹脂の溶解に用いた有機溶媒を減圧蒸留を行って除去し、ベースインクを得る。

【0056】その後、炭素数 3~6 の低級アルコールのプロピレンオキシド付加重合体、好ましくは、エチレンオキシドとの共付加重合体で、プロピレンオキシド及びエチレンオキシドの付加モル数が各々 2~8 モルである消泡剤や炭素数 2~4 の低級アルコールのプロピレンオキシド 1 モル付加体やブチルアルコールのプロピレンオキシドの平均付加モル数 10~40 の重合体を所定量添加し、大粒径粒子の除去を行って、起泡性が小さく、しかも被記録材への浸透性が良好で滲みの少ないインクジェット記録用水性インクを得る。

【0057】

【実施例】次に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、以下の実施例中における「部」は『重量部』を表わす。

(ミルベース例)

カーボンブラック 20 部  
スチレンアクリル酸樹脂 20 部  
(スチレン/アクリル酸/メタアクリル酸=65/10/25; 分子量 4 万 5 千・酸価 241・ガラス転移温度 116℃)

メチルエチルケトン 50 部  
ガラスビーズ 150 部

の配合物をペイントシェーカーで 4 時間練肉し、  
メチルエチルケトン 40 部  
イソプロピルアルコール 40 部

を加えて内容物を取り出し、ミルベース溶液 170 部を得た。

(実施例 1) ミルベース例のミルベース 170 部にトリエタノールアミン 8.5 部(樹脂の中和率 100%相当)を加えを攪拌しながら、グリセリン 200 部とイオン交換水 600 部の混合液を毎分 5 ml の速度で滴下し、着色マイクロカプセルを得た。得られたカプセル液をロータリーエバポレーターを用いてメチルエチルケトンとイソプロピルアルコールを留去し、最終の着色樹脂粒子(マイクロカプセル)水分散物を得た。この水分散物(ベースの水性インク)は起泡性が高かった。

【0058】着色樹脂粒子(マイクロカプセル)水分散物 100 部に対して、化合物 1 を 3 部加え、この水分散物を 1.2 μm フィルターを用いてろ過を行い、インクジェット記録用水性インクとした。

【0059】得られた水性インク中の着色樹脂粒子(マイクロカプセル)は、0.23 μm の平均粒子径を有しており、凝集物もなく長期にわたって安定な分散を示し、20 ml の試験管にインクを 10 ml 入れ強振した後のインクの泡立ちは少なかった。インクジェットプリンターを用いた印字は安定しておりノズル目詰まりも生じなかった。また、得られたインクを用いて普通紙(P

PC用紙)に印刷を行ったところ、直ちに乾燥して、滲みの少ない印刷画像が得られた。

(実施例2) 実施例1のインクに、化合物4を更に0.08部加え、この水分散物を1.2 $\mu$ mフィルターを用いてろ過を行い、インクジェット記録用水性インクとした。

【0060】得られた水性インク中の着色樹脂粒子(マイクロカプセル)は、0.23 $\mu$ mの平均粒子径を有しており、凝集物もなく長期にわたって安定な分散を示し、20mlの試験管にインクを10ml入れ強振した後のインクの泡立ちは非常に少なかった。インクジェットプリンターを用いた印字は、非常に安定しておりノズル目詰まりも生じなかった。また、得られたインクを用いて普通紙(PC用紙)に印刷を行ったところ、直ちに乾燥して、滲みの少ない印刷画像が得られた。

(実施例3) 実施例1のインクに、化合物6を更に0.1部加え、この水分散物を1.2 $\mu$ mフィルターを用いてろ過を行い、インクジェット記録用水性インクとした。

【0061】得られた水性インク中の着色樹脂粒子(マイクロカプセル)は、0.23 $\mu$ mの平均粒子径を有しており、凝集物もなく長期にわたって安定な分散を示し、20mlの試験管にインクを10ml入れ強振した後のインクの泡立ちは非常に少なかった。インクジェットプリンターを用いた印字は、非常に安定しておりノズル目詰まりも生じなかった。また、得られたインクを用いて普通紙(PC用紙)に印刷を行ったところ、直ちに乾燥して、滲みの少ない印刷画像が得られた。

(実施例4) 実施例1のインクに、化合物7を更に5.0部加え、この水分散物を1.2 $\mu$ mフィルターを用いてろ過を行い、インクジェット記録用水性インクとした。

【0062】得られた水性インク中の着色樹脂粒子(マイクロカプセル)は、0.22 $\mu$ mの平均粒子径を有しており、凝集物もなく長期にわたって安定な分散を示した。インクジェットプリンターを用いた印字は、保管1年後でも凝集物の発生はなく安定しておりノズル目詰まりも生じなかった。また、得られたインクを用いて普通紙(PC用紙)に印刷を行ったところ、直ちに乾燥して、滲みの少ない印刷画像が得られた。ノズルをキャッピングせずに7日間放置後、再噴射したが目詰まりもなく印刷可能であった。

(実施例5) 実施例1のインクに、化合物8を更に0.08部加え、この水分散物を1.2 $\mu$ mフィルターを用いてろ過を行い、インクジェット記録用水性インクとした。

【0063】得られた水性インク中の着色樹脂粒子(マ

イクロカプセル)は、0.23 $\mu$ mの平均粒子径を有しており、凝集物もなく長期にわたって安定な分散を示し、20mlの試験管にインクを10ml入れ強振した後のインクの泡立ちは全くなかった。インクジェットプリンターを用いた印字は、極めて安定しておりノズル目詰まりも生じなかった。また、得られたインクを用いて普通紙(PC用紙)に印刷を行ったところ、直ちに乾燥して、滲みの少ない印刷画像が得られた。

(比較例1) 化合物1を除いた以外は実施例1と同様に試作して水性インクを得た。得られた水性インク中のマイクロカプセルは0.23 $\mu$ mの平均粒子径を有しており、凝集物もなく長期にわたって安定な分散を示したが、20mlの試験管にインクを10ml入れ強振した後のインクの泡立ちは大きかった。インクジェットプリンターを用いた印字はやや不安定であった。また、得られたインクを用いて普通紙(PC用紙)に印刷を行ったところ、なかなか乾燥しなかった。

(比較例2) 化合物1に代えて、シリコン系消泡剤を0.1部を用いて実施例1と同様に水性インクを試作したが、凝集物が一部に認められ、泡立ちは比較例1ほどではないが大きく、インクジェットプリンターを用いた印字はやや不安定で、ノズル目詰まりを生じた。また、得られたインクを用いて普通紙(PC用紙)に印刷を行ったところ、なかなか乾燥しなかった。

(比較例3) 実施例4の化合物7に代えてエチレングリコールプロピルエーテル(プロパノールのエチレンオキシド1モル付加体)を5.0部加え、この水分散物を1.2 $\mu$ mフィルターを用いてろ過を行い、インクジェット記録用水性インクとした。

【0064】得られた水性インク中の着色樹脂粒子(マイクロカプセル)は、0.20 $\mu$ mの平均粒子径を有しており、初期的には凝集物がなかったが、保管1年後には容器の底に凝集物が生じていた。インクジェットプリンターを用いた印字は、時々噴射異常を起こし、ノズルをキャッピングせずに7日間放置後、再噴射したが目詰まりのため印刷不可能であった。

【0065】

【発明の効果】本発明によると、樹脂(A)によって着色剤(B)が内包された着色樹脂粒子が水性媒体中に分散している起泡性を有するインク中に、低級アルコールのプロピレンオキシド付加重合体を含有するインクジェット記録用水性インクは、浸透性に優れ被記録材上で滲みが少ない、及び/又は、泡立ちが小さいという格別顕著な効果を奏する。しかも結果的に、分散安定性に優れ、かつノズル目詰まりもなく、安定したインクジェット噴射特性をも可能にする。